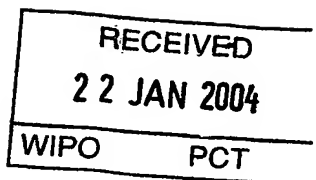


P C T

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 03-F-015PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP03/02860	国際出願日 (日.月.年) 11.03.03	優先日 (日.月.年) 11.03.02
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. <sup>7</sup> B01J 31/38, C07B 61/00, C07C 227/12, 229/34, 327/22, C07D 307/52		
出願人 (氏名又は名称) 独立行政法人科学技術振興機構		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。	
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。	
<input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u>3</u> ページである。	
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。	
I	<input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎
II	<input type="checkbox"/> 優先権
III	<input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
IV	<input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如
V	<input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
VI	<input type="checkbox"/> ある種の引用文献
VII	<input type="checkbox"/> 国際出願の不備
VIII	<input checked="" type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 20.08.03	国際予備審査報告を作成した日 06.01.04	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 五十 榎 毅	4G 9440
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)

Best Available Copy

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-16 ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 4-6, 9-11 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 1, 3, 7, 8, 12-14 項、 04. 12. 03 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☒ 請求の範囲 第 2 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1, 3-14	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	1, 3-14	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1, 3-14	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: 鈴木教之, 外7名, 触媒, Vol. 41, No. 6, 1999, p. 392-394

文献2: JP 2001-252569 A(科学技術振興事業団)2001. 09. 18

文献3: WO 01/21625 A1(THE PENN STATE RESEARCH FOUNDATION)2001. 03. 29

請求の範囲1, 3-14に記載の発明は、新規性及び進歩性を有する。文献1-3に記載されておらず、また、当該技術分野の専門家にとって上記文献からみて自明のものでもない。

文献1には、キラルな配位環境を保ったままシリカ表面に共有結合を介して固定化されたジルコニウム錯体が開示されているが、ジルコニウムと光学活性ピナフトール化合物を構成成分とするキラルジルコニウム触媒は開示されておらず、示唆もされていない。

文献2には、高分子固定化キラルジルコニウム触媒が開示されているものの、キラルジルコニウム触媒をゼオライトに固定化することは開示されておらず、示唆もされていない。

文献3には、キラルピリアルホスフィン配位子とする遷移金属錯体、そしてその配位子がゼオライト等の無機担体に担持されていることが開示されているが、ジルコニウムと光学活性ピナフトール化合物を構成成分とするキラルジルコニウム触媒は開示されておらず、示唆もされていない。同文献に例示されているピリアルホスフィン、本願発明のピナフトールとは構造も化学的性質も異なる。

## Ⅶ. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付けについての意見を次に示す。

明細書には特定の触媒を用いた特定のマンニッヒ反応についてのみ記載されている。したがって、請求の範囲1, 3, 13, 14は明細書により十分な裏付けをされていない。

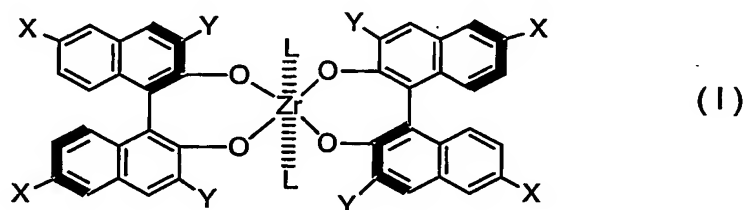
## 請求の範囲

1. (補正後) 空気中でも安定で、長期保存の可能な実用的キラルジルコニウム触媒であって、ジルコニウムと光学活性ピナフトール化合物を構成成分とするキラルジルコニウム触媒がゼオライトに固定化されていることを特徴とする実用的キラルジルコニウム触媒。

2. (削除)

3. (補正後) キラルジルコニウム触媒は、配位化合物を構成成分とする請求項1の実用的キラルジルコニウム触媒。

4. キラルジルコニウム触媒は、次式(I)



(ただし、XおよびYは、同一または別異に水素原子、ハロゲン原子またはフッ素化炭化水素基で、いずれか一方はハロゲン原子またはフッ素化炭化水素基であり、Lは配位子である)

で表される化合物である請求項3の実用的キラルジルコニウム触媒。

5. フッ素化炭化水素基は、パーフルオロアルキル基である請求項4の実用的キラルジルコニウム触媒。

6. フッ素化炭化水素基は、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である請求項4の実用的キラルジルコニウム触媒。

7. (補正後) ゼオライトは、モレキュラーシーブス3A、モレキュラーシーブス4A、およびモレキュラーシーブス5Aからなる群より選択される請求項1、3、4、5または6のいずれかの実用的キラルジルコニウム触媒。

8. (補正後) キラルジルコニウム触媒は、静電的相互作用によりゼオライトに固定化されている請求項1、3、4、5、6または7のい

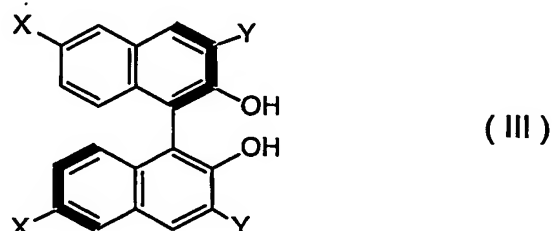
れかの実用的キラルジルコニウム触媒。

9. 不活性雰囲気下で減圧加熱乾燥したモレキュラーシーブスと次式  
(II)



(ただし、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基である)

で表されるジルコニウムアルコキシドと、次式 (III)



(ただし、XおよびYは、同一または別異に水素原子、ハロゲン原子またはフッ素化炭化水素基で、いずれか一方はハロゲン原子またはフッ素化炭化水素基である)

で表される (*M*)-BINOL を混合して得られる実用的キラルジルコニウム触媒。

10. ジルコニウムアルコキシドと (*M*)-BINOL に加え、さらに配位子化合物を混合して得られる請求項9の実用的キラルジルコニウム触媒。

11. 配位子化合物は、*N*-メチルイミダゾールである請求項10の実用的キラルジルコニウム触媒。

12. (補正後) イミンとケイ素エノールエーテルを、請求項1、3、4、5、6、7、8または9のいずれかの実用的キラルジルコニウム触媒の存在下に反応させることを特徴とする不斉マンニッヒ反応方法。

13. (補正後) 請求項1、3、4、5、6、7、8または9のいずれかの実用的キラルジルコニウム触媒を用いることを特徴とするアザディールスーアルダー反応。

14. (補正後) 請求項1、3、4、5、6、7、8または9のいずれかの実用的キラルジルコニウム触媒を用いることを特徴とするストレッカー反応。

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

PCT Application  
PCT/JP2003/002860



Applicant's or agent's file reference 03-F-015PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP2003/002860	International filing date (day/month/year) 11 March 2003 (11.03.2003)	Priority date (day/month/year) 11 March 2002 (11.03.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 31/38, C07B 61/00, C07C 227/12, 229/34, 327/22, C07D 307/52,		
Applicant JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.  <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of <u>3</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 20 August 2003 (20.08.2003)	Date of completion of this report 06 January 2004 (06.01.2004)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP2003/002860

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
 pages 1-16, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
 pages 4-6, 9-11, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 1, 3, 7, 8, 12-14, filed with the letter of 04 December 2003 (04.12.2003)
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. 2
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 03/02860

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1, 3-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1, 3-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1, 3-14	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

Document 1: Noriyuki Suzuki et al., Shokubai, Vol. 41, No. 6, 1999, pp. 392-394

Document 2: JP 2001-252569 A (Japan Science and Technology Corp.), 18 September 2001

Document 3: WO 01/21625 A1 (The Penn State Research Foundation), 29 March 2001

The inventions set forth in claims 1 and 3-14 are novel and involve an inventive step. They are not disclosed in documents 1-3 and are not obvious to a person skilled in the art from the aforementioned documents.

Document 1 discloses a zirconocene complex fixed to a silica surface via covalent bonds maintaining the chiral coordination environment intact; however, it does not disclose or suggest a chiral zirconium catalyst in which the constituents are zirconium and an optically active binaphthol compound.

Document 2 discloses a chiral zirconium catalyst fixed to a polymer, but does not disclose or suggest a chiral zirconium catalyst fixed to zeolite.

Document 3 discloses transition metal complexes in which the ligand is a chiral biarylphosphine, and discloses the possibility of supporting the ligand on an

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 03/02860

inorganic carrier such as zeolite, but does not disclose or suggest chiral zirconium catalyst in which the constituents are zirconium and an optically active binaphthol compound. Moreover, the biarylphosphines given as examples in this document differ both in structure and in chemical properties from the binaphthol in the inventions in the present application.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International Application No.

PCT/JP 03/02860

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The description only mentions a specified Mannich reaction using a specified catalyst. Therefore, claims 1, 3, 13 and 14 are not fully supported by the description.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**